

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-215390

(43)Date of publication of application : 20.09.1991

(51)Int.Cl.

C30B 25/14
C30B 29/40
H01L 21/205

(21)Application number : 02-008399

(71)Applicant : RES DEV CORP OF JAPAN
KURABAYASHI TORU
NISHIZAWA JUNICHI

(22)Date of filing : 19.01.1990

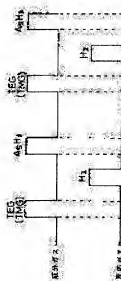
(72)Inventor : KURABAYASHI TORU
NISHIZAWA JUNICHI

(54) METHOD FOR EPITAXIAL GROWTH AND DOPING OF COMPOUND CRYSTAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable to prepare a highly pure compound crystal in a low temperature growth state by separately introducing a compound crystal component gas and a reactive gas on a substrate crystal heated in vacuum in a prescribed order.

CONSTITUTION: The crystal component gas (e.g. trimethyl gallium and arsine) and a reactive gas (e.g. H₂) reacting therewith are separately introducing on a substrate crystal heated in vacuum in a prescribed order to allow an epicrystal to grow.



⑫ 公開特許公報(A) 平3-215390

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)9月20日

C 30 B 25/14

7158-4G

29/40

7158-4G

H 01 L 21/205

7739-5F

審査請求 有 請求項の数 9 (全10頁)

⑮ 発明の名称 化合物結晶のエピタキシャル成長方法及びそのドーピング方法

⑯ 特 願 平2-8399

⑰ 出 願 平2(1990)1月19日

⑱ 発 明 者 倉 林 徹 宮城県仙台市太白区八木山南1丁目9-23 松屋南八木山203

⑲ 発 明 者 西 澤 潤 一 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋1丁目6番16号

⑳ 出 願 人 新 技 術 事 業 団 東京都千代田区永田町2丁目5番2号

㉑ 出 願 人 倉 林 徹 宮城県仙台市太白区八木山南1丁目9-23 松屋南八木山203

㉒ 出 願 人 西 澤 潤 一 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋1丁目6番16号

㉓ 代 理 人 弁 理 士 平 山 一 幸 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

化合物結晶のエピタキシャル成長方法
及びそのドーピング方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 真空中で加熱された基板結晶上に、化合物の結晶成分ガスと、これと化学反応する反応ガスとを所定の順序で別個に導入するようにしたことを特徴とする、化合物結晶のエピタキシャル成長方法。
- (2) 前記結晶成分ガスが、Ⅲ族及びⅤ族元素を含有することを特徴とする、請求項1に記載の化合物結晶のエピタキシャル成長方法。
- (3) 前記反応ガスがH₂であることを特徴とする、請求項1または請求項2に記載の化合物結晶のエピタキシャル成長方法。
- (4) 真空中で加熱された基板結晶上に、化合物の結晶成分ガスとドーパントの化合物ガスとを所定の順序で別個に導入して単結晶を成長

させる化合物結晶のエピタキシャル成長におけるドーピング方法において、上記結晶成分ガス及びドーパントの化合物ガスを導入した後、これと化学反応する反応ガスを導入するようにしたことを特徴とする、化合物結晶のエピタキシャル成長におけるドーピング方法。

- (5) 前記反応ガスがH₂であることを特徴とする、請求項4に記載の化合物結晶のエピタキシャル成長におけるドーピング方法。
- (6) 前記反応ガスが、前記基板結晶上に先行して導入した結晶成分ガスと異なる種類の結晶成分ガスであることを特徴とする、請求項4に記載の化合物結晶のエピタキシャル成長におけるドーピング方法。
- (7) 前記反応ガスが、前記基板結晶上に先行して導入したドーパントの化合物ガスと異なる種類のドーパントの化合物ガスであることを特徴とする、請求項4に記載の化合物結晶のエピタキシャル成長におけるドーピング方法。
- (8) 前記結晶成分ガスが、Ⅲ族とⅤ族の元素を

含むことを特徴とする、請求項4乃至請求項7の何れかに記載の化合物結晶のエピタキシャル成長におけるドーピング方法。

- (3) 前記ドーパントの化合物ガスがSi, Ge, S, Se, Te, Zn, Cd, Hgの化合物ガスであることを特徴とする、請求項4乃至請求項8の何れかに記載の化合物結晶のエピタキシャル成長におけるドーピング方法。

3. 発明の詳細な説明 (産業上の利用分野)

本発明は化合物結晶のエピタキシャル成長方法及びそのドーピング方法に係り、特に半導体の薄膜結晶育成技術として単分子オーダーの膜厚制御性を有する化合物結晶のエピタキシャル成長方法、及び上記単分子オーダーの膜厚制御性に加えてドーパント不純物の厳密な制御性を有する化合物結晶のエピタキシャル成長におけるドーピング方法に関するものである。

(従来の技術)

従来、例えば半導体の薄膜結晶育成技術として

は、分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy、以下MBEという) や有機金属気相エピタキシャル成長法 (Metal Organic-Chemical Vapor Deposition、以下MOCVDという) などが一般に用いられており、特に化合物半導体においては、これらの方法は半導体デバイスの作製に多用されてきた。

上記MOCVDは、構造が比較的簡易で安価な装置でよいこと、成長速度が大きく成長時間の短いことなど量産性に優れているなどの理由で採用されているが、単分子層オーダーで成長膜厚を制御することはできなかった。

このMOCVDによるドーピング技術は、基板結晶上に、半導体の構成元素の化合物ガスと、ドーパントの化合物ガスとを、同時に導入して行っている。

また、上記MBEは原料を加熱蒸発させ分子線を制御しつつ、その蒸気を基板結晶上に蒸着する方法を用いており、結晶膜厚が極めて薄く、かつ組成、プロファイル及び結晶成長速度を充分制御

することができるので、成長膜厚の制御性は上記MOCVDに比べて優れている。

上記MBEにおけるドーピング方法は、基板結晶上に、原料となる構成元素の蒸気と共に、ドーパント元素の蒸気を同時に蒸着して行っている。

このMBEで良質の結晶を得るためには、例えばGaAsの場合、結晶成長温度を500～600℃の高温に設定する必要があり、温度が高いため、n型やp型といった急峻な不純物プロファイルを作製する場合に不純物が再分布することが問題となる。さらにMBEは、蒸着法に基づいているので、成長膜の化学量論的組成からのずれや、オーバラップなどの表面欠陥密度が高いという問題があった。

これらの不都合があるため、近年、単分子層オーダーの膜厚制御性を有する分子層エピタキシー (Molecular Layer Epitaxy、以下MLEという) が注目されている。

このMLEは、Ⅲ-V族化合物の結晶成長の場合には、基板結晶上にⅢ族化合物ガスとV族化合物

物ガスとを交互に導入し、結晶を単分子層ずつ成長させる方法である。

この技術は、例えば、西澤潤一他の特開「J. Kishizawa, H. Abe and T. Kurabayashi: J. Electrochem. Soc. 132(1985) 1197～1200」に報告されている。

上記MLEは、化合物ガスの吸着及び表面反応を利用し、例えばⅢ-V族結晶の場合、Ⅲ族化合物ガスとV族化合物ガスとの1回ずつの導入で単分子層成長層を得ている。

このようにMLEは、化合物ガスの単分子層吸着を利用しているため、導入ガスの圧力が変化してもある圧力範囲で常に単分子層ずつのオーダーで成長させることができる。

さらに、このMLEは、GaAsの結晶成長において、アルキルガリウムであるトリメチルガリウム (TMG) 及びヒ素の水素化合物であるアルシン (AsH₃) を用いていたが、上記TMGの代わりに、アルキルガリウムであるトリエチルガリウム (TEG) を用いることで高純度GaAs成長層をより低

成長で得ることができる。

この技術は、例えば、西澤潤一他論文「J. Nishizawa, H. Abe, T. Kurabayashi & N. Sakurai: J. Vac. Sci. Technol. A4(3), (1986)706 ~710」に報告されている。

また、上記GaAsのMLEによるドーピング方法は、TEG, AsH₃の化合物ガスに加えて、ドーパントの化合物ガスを、基板結晶表面に順次導入して行っている。これにより、低温でハイドープ結晶をはじめとする不純物制御された高純度結晶を得ることができる。

さらに、MLEは、低温下で結晶膜を成長させるため、不純物の再分布が非常に少なく、急峻な不純物プロファイルを実現することができる。

この技術は、例えば、西澤潤一他論文「J. Nishizawa, H. Abe and T. Kurabayashi: J. Electrochem. Soc. Vol.136, No. 2 pp.478 ~484(1989)」に報告されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

ところで、例えば高速半導体デバイスを得るた

めには、さらに高純度な不純物密度の成長膜を得ることや、より低温での結晶成長を実現することが必要となってくる。

従って、前記分子層エピタキシャル成長におけるドーピング方法をより一層改良していくことが望まれる。

上述のような課題に鑑み、本発明の目的は、分子層エピタキシーの基本概念に基づき、高純度の結晶を低温成長で得ることができる化合物結晶のエピタキシャル成長方法、及び低温で厳密に不純物制御された高純度な不純物密度の成長膜を単分子層オーグで得ることができる化合物結晶のエピタキシャル成長におけるドーピング方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的は、本発明の化合物結晶のエピタキシャル成長方法によれば、真空中で加熱された基板結晶上に、Ⅲ族及びⅤ族元素等の化合物の結晶成分ガスと、これと化学反応するH₂等の反応ガスとを所定の順序で別個に導入することにより達成さ

れる。

また、本発明の化合物結晶のエピタキシャル成長におけるドーピング方法によれば、真空中で加熱された基板結晶上に、Ⅲ族及びⅤ族元素等の化合物の結晶成分ガスとSi, Ge, S, Se, Te, Zn, Cd, Hg等のドーパントの化合物ガスとを所定の順序で別個に導入して単結晶を成長させる化合物結晶のエピタキシャル成長におけるドーピング方法において、上記結晶成分ガス及びドーパントの化合物ガスを導入した後、これと化学反応するH₂等の反応ガスを導入することにより達成される。

〔作用〕

上記構成によれば、真空中で加熱された基板結晶上に、GaAs等の結晶成長成分を含むガスに加え反応ガスを所定の順序で別個に導入することにより、上記基板結晶上で成分ガスと反応ガスとを低温で化学反応させることにより、高純度の結晶を低温成長で得ることができる。

また、真空中で加熱された基板結晶上に、成分ガスとドーパントの化合物ガスとを所定の順序で

別個に導入するドーピング方法において、上記成分ガス及びドーパントガスに加えて反応ガスを供給し、低温で化学反応させることにより、低温で厳密に不純物制御された結晶を得ることができる。

結晶成分ガスを真空中で加熱された基板上に交互に導入すると表面吸着、あるいは増殖と表面反応を伴った結晶化が順次起こり、半導体単結晶が単分子層ずつ成長していく。

例えばGaAsの結晶成長では、結晶成分ガスはGaの原料ガスとしては、TMG(トリメチルガリウム)、TEG(トリエチルガリウム)、DMGaCl(ジメチルガリウムクロライド)、DEGaCl(ジエチルガリウムクロライド)あるいはGaCl₃(三塩化ガリウム)が用いられる。

また、Asの原料ガスとしてはAsH₃(アルシン)、TMAs(トリメチルヒ素)、TEAs(トリエチルヒ素)あるいはAsCl₃(三塩化ヒ素)が用いられる。

AlGaAsの成長では、上記のGa及びAsの原料ガスに加えてAlの原料として、TMA(トリメチルア

ルミニウム)、TEA(トリエチルアルミニウム)、
TIBA(トリイソブチルアルミニウム)、DMAI
H(ジメチルアルミニウムヘイドライド)、DE
AIH(ジエチルアルミニウムヘイドライド)、
DMAICI(ジメチルアルミニウムクロライド)、
DEAICI(ジエチルアルミニウムクロライド)或
いはAlCl₃(三氯化アルミニウム)が用いられる。
上記のGa、As及びAlの原料ガスを導入後、これ
と化学反応する反応ガスを送り込むことにより、
メチル基、エチル基などのアルキル基やCl、Hな
どの表面吸着物の官能基を表面反応により取り去
ることが出来る。

これによってアルキル基からのC(カーボン)
の汚染や上記Clの結晶中への混入を防ぐことが
出来る。

また、上記Hを取り除くことにより原料とする
物質の原子が表面に露出することになり、次に供
給される原料ガスが効率良く表面吸着するので厳
密な単分子層成長の制御が可能になる。

上記GaAsやAlGaAsの結晶成長法におけるドーピ

ング方法では、ドーパントを含む化合物ガスにつ
いても所定の時間だけ導入される。すなわち、成
分ガスとドーパントの化合物ガスとが所定の順序
で別個に導入される。

ドーパントの化合物ガスはn形不純物の化合物
としては、DMSe(ジメチルセレン)、DESe
(ジエチルセレン)、DMS(ジメチル硫黄)、
DES(ジエチル硫黄)、DMTe(ジメチルテル
ル)、DETe(ジエチルテルル)などのV族有機
金属やH₂S(硫化水素)、H₂Se(セレン化水素)
などのV族元素化合物及びSiH₄、Si₂H₆、
Si(CH₃)₄などのIV族化合物がある。

また、p形不純物の化合物としては、DMZn
(ジメチル亜鉛)、DEZn(ジエチル亜鉛)、D
MCd(ジメチルカドミウム)、DECd(ジエチル
カドミウム)、Bi-CPHg(ビスシクロペンタ
ジエニルマグネシウム)、GaH₃及びTMGなどの
メチル基からのC(カーボン)などがある。

これらのガスを基板結晶上に導入し、効率よく
ドーパ及びアクセプタとして結晶中に取り込ませ

るためには、これらのガスを導入後に結晶表面で
元素と結合して残っている官能基を取り去る必要
がある。このため、ドーパントの化合物を導入し
た後に反応ガスを導入して、表面反応により官能
基を取り去ることで純粋な元素のドーピングが可
能になる。

また、分子層ずつ成長する過程でドーピングを
行うのでドーパントが入る結晶のサイトを制御で
きるので完全性の高いドーパされた結晶を得るこ
とができる。

(実施例)

以下、本発明のエピタキシャル結晶成長方法の
好適な実施例を半導体のエピタキシャル結晶成長
を例にとって添付図面に基いて詳細に説明する。

第1図は分子層エピタキシーにおいて、従来行
われてきたドーピング方法に関するタイムチャー
トであり、(TEG-AsH₃)系のGaAsの分子層エ
ピタキシーの例を示すものである。

すなわち、基板結晶上にTEGとAsH₃とをそれ
ぞれ所定の圧力で所定の時間だけ交互に導入する

結晶成長法において、ドーパントを含む化合物
ガスを以下の(a)~(d)のガス導入モードの
うちの何れか一つを選んで導入する。

(a)のモードはAsH₃の排気時に同期させてド
ーパントの化合物ガスを導入する場合、

(b)のモードはTEG導入時に同期させてド
ーパントの化合物ガスを導入する場合、

(c)のモードはTEG排気時に同期させてド
ーパントの化合物ガスを導入する場合、

(d)のモードはAsH₃の導入時に同期させてド
ーパントの化合物ガスを導入する場合である。

第2図は本発明によるノンドーパのGaAs分子層
エピタキシャル結晶成長の実施例を示すものであ
る。

結晶成分ガスには、Gaの原料ガスとしてTEG
あるいはTMGを用い、Asの原料ガスとしてAsH₃
を用いる。

また、これと化学反応する反応ガスとしては、
H₂を用いる。

これらのガスは、図示されているようなガス源

入手順で真空中で加熱された基板結晶上に導入される。

このように上記基板結晶上にGaの有機金属ガスを導入した後に、反応ガスである H_2 を導入することにより、表面吸着層を形成していた $Ga-(C_2H_5)_3$ ($0 < x \leq 3$)あるいは $Ga-(CH_3)_3$ ($0 < x \leq 3$)中の C_2H_5 や CH_3 が H_2 と反応して脱離するため、上記基板結晶上にC(カーボン)の混入のないエピタキシャル結晶成長を形成することができ、また低温における結晶成長を実現することができる。

Gaの原料ガスとしては他に $DMGaCl$ 、 $DEGaCl$ 及び $GaCl_3$ があるが、これらのガスを導入した後に反応ガス H_2 を導入することにより、上述したと同様に高純度のGaAs結晶を低温成長で得ることができる。

また、Asの原料ガスとしては他に $TMAAs$ 、 $TBAAs$ 及び $AsCl_3$ などの有機金属ガスや塩化物を用いる場合には、これらのガスを導入した後に反応ガス H_2 を導入することにより、上述したと同様に高

純度のGaAs結晶を低温成長で得ることができる。

次に、第3図は本発明によるノンドープの $Al_{1-x}Ga_xAs$ 成長の実施例を示すものである。

結晶成分ガスには、Gaの原料ガスとしてTEGあるいはTMGを用い、またAlの原料ガスとしてはTIBAあるいはTEAを用い、さらにAsの原料ガスとしては AsH_3 を用いる。

図示されている(i)~(iii)は $Al_{1-x}Ga_xAs$ 成長のガス導入手順を表すものである。

いずれの場合にも、Ga及びAlの有機金属ガスを導入した後に反応ガスである H_2 を導入することにより、高純度の $Al_{1-x}Ga_xAs$ 結晶を低温成長で得ることができる。

上記結晶成分ガスの他にGaの原料ガスとして $DMGaCl$ 、 $DEGaCl$ 及び $GaCl_3$ を用い、Alの原料ガスとして TMA 、 $DMAIH$ 、 $DEAlH$ 、 $DMAICl$ 、 $DEAlCl$ 及び $AlCl_3$ を用いた場合にも同様に、これらのガスを導入した後に反応ガスである H_2 を導入することにより、高純度の $Al_{1-x}Ga_xAs$ 結晶を低温成長で得ることができる。

また、Asの原料ガスとして $TMAAs$ 、 $TBAAs$ 及び $AsCl_3$ などの有機金属ガスや塩化物を用いる場合には、これらのガスを導入した後に反応ガスである H_2 を導入することにより、高純度の $Al_{1-x}Ga_xAs$ 結晶を低温成長で得ることができる。

第2図及び第3図で示した例は、GaAs及び $Al_{1-x}Ga_xAs$ の結晶成長方法であるが、この他に、 GaP 、 InP 、 $AlAs$ 、 $InAs$ 、 $InSb$ 、 $In_xGa_{1-x}As$ 、 $Al_xGa_{1-x}P$ 、 $InAs_yP_{1-y}$ 等の分子層エピタキシャル結晶成長においても同様の方法を適用することができる。

さらに、第4図(A)は本発明によるGaAsの分子層エピタキシャル結晶成長におけるドーピング方法の実施例を示すものである。

図示されているように、結晶成分ガスのTEGあるいはTMGと、 AsH_3 とを真空中で加熱された基板結晶上に交互に導入して結晶成長を行うに際して、ドーパントの化合物ガスをTEG(或いはTMG)の排気時に同期させて導入するドーピング方法において(第1図のcモードに相当する)、

反応ガスを以下の(c1)~(c3)のモードにより導入するものである。

(c1)はドーパントの化合物ガス導入後に反応ガスを導入する場合、

(c2)はドーパントの化合物ガス導入直前に反応ガスを導入する場合、

(c3)はドーパントの化合物ガス導入中に同期させて反応ガスを導入する場合である。

ドーパントの化合物ガスとして、n形ドーパントの化合物では DMS 、 DES 、 $DMSe$ 、 $DESe$ 、 $DMTe$ 、 $DETe$ などのVI族有機金属化合物や、 H_2S 及び H_2Se などのVI族水素化合物、または SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 などのIV族水素化合物や、 $Si(CH_3)_4$ などのIV族有機金属化合物等が用いられる。

また、p形ドーパントの化合物としては、 $DMCd$ 、 $DECd$ 、 $BI-CPhH_3$ などのII族有機金属化合物や、 GaH_3 などのIV族水素化合物あるいはTMGなどのメチル基からのC(カーボン)などが用いられる。

n形、p形のドーパントの化合物は共に、大別

して有機金属化合物と水素化合物とに分類することができる。

また、反応ガスとして H_2 に代えて、他にTEG(またはTMG)や AsH_3 などの結晶成分ガスを導入しても良いし、又は、上記TEG(あるいはTMG)の排気時に同期させて導入するドーパントの化合物ガスと異なる種類のドーパントの化合物ガスを導入しても良い。

例えば 下記(1)、(2)は共に、上記第4図(A)に示した(c1)モードに相当する。



上記TEG(あるいはTMG)の排気時に同期させて導入するドーパントの化合物ガスとしては Si_2H_6 を用いる。

上記(1)は反応ガスとして結晶成分ガスであるTEGを用いた場合、(2)は反応ガスとしてドーパントの化合物ガスである D_2Se を用いた場合を示している。

またさらに、第4図(B)は、ドーパントの化

示した(a1)モードに相当する。



上記 AsH_3 の排気時に同期させて導入するドーパントの化合物ガスとして D_2Se を用いる。

上記(3)は反応ガスとして結晶成分ガスの AsH_3 を用いた場合、(4)は反応ガスとして H_2 を用いた場合、(5)は反応ガスとしてドーパントの化合物ガスの H_2Se を用いた場合を示すものである。

上記(5)の例では、 Se の有機金属化合物と Se の水素化合物とが表面反応するため、この Se のドーピング密度を室温で $n \geq 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ の高密度にすることができる。

また、上記(3)及び(4)の例では、吸着した D_2Se (もしくは Se の化合物)のエチル基が、反応ガス AsH_3 もしくは H_2 と反応して脱離する。このため結晶成長膜中へのC(カーボン)の混入を少なくすることができる。さらに、ドーパント化合物と反応ガスとの水素化合物が低温で反応するため、

化合物ガスを AsH_3 の排気時に同期させて導入するドーピング方法において(第1図のAモードに相当する)、反応ガスを以下の(a1)～(a3)のモードにより導入する。

(a1)はドーパントの化合物ガス導入後に反応ガスを導入する場合、

(a2)はドーパントの化合物ガス導入直前に反応ガスを導入する場合、

(a3)はドーパントの化合物ガス導入中に同期させて化合物ガスを導入する場合である。

ドーパントの化合物ガスには、上記VI族有機金属化合物、VI族水素化合物、IV族水素化合物、IV族有機金属化合物、II族有機金属化合物及びTMGなどが用いられる。

また、反応ガスとして H_2 に代えて、他にTEG(またはTMG)や AsH_3 などの結晶成分ガスを導入しても良いし、又は、上記 AsH_3 の排気時に同期させて導入するドーパントの化合物ガスと異なる種類のドーパントの化合物ガスを導入しても良い。

例えば下記(3)、(4)、(5)は第4図(B)に

結晶成長温度を低減化することが可能である。従って、ドーパントが均分布しないので、高純度の成長膜を得ることができる。

以上例を挙げて説明してきたように、反応ガスには、基体結晶上に先行して導入されたガスと異なるタイプのガスを選ぶ必要がある。

すなわち、先行する導入ガスが塩化物や有機金属化合物であれば、反応ガスとして水素化合物を導入して、 $M-Cl$ 、 $M-(CH_3)$ 。(Mは金属元素)中のCl、 CH_3 などを水素還元し取り去る。

また、先行する導入ガスが水素化合物であれば、有機金属ガス等を反応ガスとして還元し、表面吸着率を極めて高くすることができる。

本発明によるGaAs分子層エピタキシャル結晶成長におけるドーピング方法のドーパントの化合物ガスと反応ガスとの組み合わせの例を、下記第1表に示す。

表1 要

GaAs分子層エピタキシャル結晶成長におけるドーピング方法のドーパントの化合物ガスと反応ガスとの組合せ

ドーパント化合物		反 応 ガ ス
有機金属化合物	n形不純物	$\left. \begin{array}{l} \text{DMs} \\ \text{DES} \\ \text{DMSe} \\ \text{DESe} \\ \text{DMTe} \\ \text{DETe} \\ \text{Si(CH}_3)_4 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{AsH}_3 \\ \text{H}_2\text{S} \\ \text{H}_2\text{Se} \\ \text{SiH}_4 \\ \text{Si}_2\text{H}_6 \\ \text{Si}_3\text{H}_8 \end{array} \begin{array}{l} \text{— (成分ガス)} \\ \text{— (水素化合物)} \\ \text{n形不純物} \end{array}$
	p形不純物	$\left. \begin{array}{l} \text{DMCd} \\ \text{DECd} \\ \text{Bi-CPH}_3 \\ \text{TMO} \\ \text{DMZn} \\ \text{DEZn} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{AsH}_3 \\ \text{GeH}_4 \\ \text{H}_2 \end{array} \begin{array}{l} \text{— (成分ガス)} \\ \text{— (水素化合物)} \\ \text{p形不純物} \end{array}$
元素化合物	n形不純物	$\left. \begin{array}{l} \text{H}_2\text{S} \\ \text{H}_2\text{Se} \\ \text{SiH}_4 \\ \text{Si}_2\text{H}_6 \\ \text{Si}_3\text{H}_8 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{TMO} \\ \text{TEG} \\ \text{DMs} \\ \text{DES} \\ \text{DMSe} \\ \text{DESe} \\ \text{DMTe} \\ \text{DETe} \\ \text{Si(CH}_3)_4 \end{array} \begin{array}{l} \text{— (成分ガス)} \\ \text{— (有機金属)} \\ \text{n形不純物} \end{array}$
	p形不純物	$\left. \begin{array}{l} \text{GeH}_4 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{TMO} \\ \text{TEG} \\ \text{DMCd} \\ \text{DECd} \\ \text{Bi-CPH}_3 \\ \text{TMO} \\ \text{DMZn} \\ \text{DEZn} \end{array} \begin{array}{l} \text{— (成分ガス)} \\ \text{— (有機金属)} \\ \text{p形不純物} \end{array}$

化合物ガスの他に反応ガスを所定の順序で導入することにより、低温成長で厳密に不純物制御された結晶を得ることができ、さらに高濃度に不純物添加された結晶を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は分子層エピタキシーにおけるドーパント化合物ガスのガス導入方法に関するタイムチャートを示すグラフ。

第2図は反応ガスとして H_2 を用いた場合のノンドーパGaAsの分子層エピタキシーにおけるガス導入方法を示すグラフ。

第3図は反応ガスとして H_2 を用いた場合のノンドーパAl_xGa_{1-x}Asの分子層エピタキシーにおけるガス導入方法を示すグラフ。

第4図(A)はGaAsの分子層エピタキシーにおけるCモードによるドーピング方法を示すグラフ。

第4図(B)はGaAsの分子層エピタキシーにおけるAモードによるドーピング方法を示すグラフである。

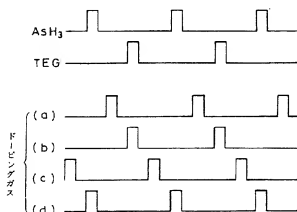
以上のような本発明のエピタキシャル結晶成長におけるドーピング方法は、GaAsの他にAl_xGa_{1-x}As, GaP, InP, AlAs, InAs, InSb, In_xGa_{1-x}As, Al_xGa_{1-x}P, InAs_xP_{1-x}等の分子層エピタキシャル結晶成長においても適用できる。

このように本発明は、LSIや超高速ICに必要な能動層を製作するのに極めて適した技術である。

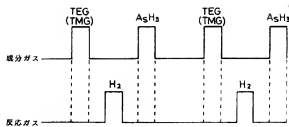
(発明の効果)

以上述べたように、本発明の化合物結晶のエピタキシャル結晶成長方法は、真空中で加熱された基板結晶上に複数の結晶成分ガスを所定の順序で別個に導入して単結晶薄膜を成長させる化合物結晶のエピタキシャル結晶成長において、上記基板結晶上に結晶成分ガスの他に反応ガスを所定の順序で導入することにより、高純度の結晶を低温成長で得ることができる。

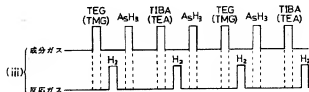
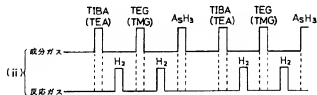
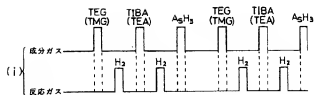
また、本発明の化合物結晶のエピタキシャル結晶成長におけるドーピング方法は、真空中で加熱された基板結晶上に結晶成分ガス及びドーパント



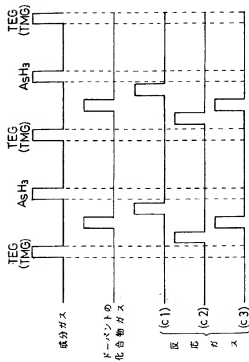
第1図



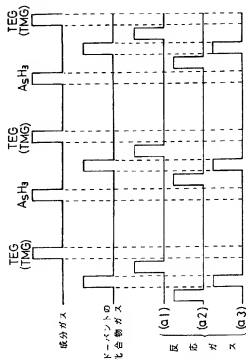
第2図



第3図



第4図(A)



第4図(B)

手続補正書 (自発)

平成 3 年 4 月 19 日

特許庁長官 横 松 敏 郎

1. 事件の表示

平成 2 年特許願第 8399 号

2. 発明の名称

化合物結晶のエピタキシャル成長方法
及びそのドーピング方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区永田町二丁目 5 番 2 号

名 称 新 技 術 事 業 団 (外 2 名)

4. 代理人

住 所 〒160 東京都新宿区新宿 1-13-12

中立ビル 2 階 電話 03(3352)1808

氏 名 (8287) 弁理士 平 山 一 幸

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄及び「発明の
詳細な説明」の欄

(別 紙)

2. 特許請求の範囲

- (1) 真空中で加熱された基板結晶上に、化合物の結晶成分ガスと、これと化学反応する反応ガスとを所定の順序で別個に導入するようにしたことを特徴とする、化合物結晶のエピタキシャル成長方法。
- (2) 前記結晶成分ガスが、Ⅲ族及びⅤ族元素を含有することを特徴とする、請求項 1 に記載の化合物結晶のエピタキシャル成長方法。
- (3) 前記反応ガスがⅡ族であることを特徴とする、請求項 1 または請求項 2 に記載の化合物結晶のエピタキシャル成長方法。
- (4) 真空中で加熱された基板結晶上に、化合物の結晶成分ガスとドーパントの化合物ガスとを所定の順序で別個に導入して単結晶を成長させる化合物結晶のエピタキシャル成長におけるドーピング方法において、上記結晶成分ガスまたはドーパントの化合物ガスと化学反

7. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙の通り訂正する。
- (2) 明細書第 9 頁第 9 行乃至第 11 行の「上記結晶成分ガス及びドーパントの化合物ガスを導入した後、……より達成される。」を、
「上記結晶成分ガスまたはドーパントの化合物ガスと化学反応するⅡ族の反応ガスを、該ドーパントの化合物ガスの導入と前後してまたは同時に導入することにより達成される。」と訂正する。
- (3) 同、第 13 頁第 3 行乃至第 4 行の「ドーパントの化合物を導入した後に反応ガスを導入」を、
「ドーパントの化合物ガスの導入と前後してまたは同時に反応ガスを導入」に訂正する。
- (4) 同、第 20 頁第 2 行の「第 1 図の A モード」を、
「第 1 図の B モード」に訂正する。

応する反応ガスを、該ドーパントの化合物ガスの導入と前後してまたは同時に導入するようにしたことを特徴とする、化合物結晶のエピタキシャル成長におけるドーピング方法。

(5) 前記反応ガスがⅡ族であることを特徴とする、請求項 4 に記載の化合物結晶のエピタキシャル成長におけるドーピング方法。

(6) 前記反応ガスが、前記基板結晶上に先行して導入した結晶成分ガスと異なる種類の結晶成分ガスであることを特徴とする、請求項 4 に記載の化合物結晶のエピタキシャル成長におけるドーピング方法。

(7) 前記反応ガスが、前記基板結晶上に先行して導入したドーパントの化合物ガスと異なる種類のドーパントの化合物ガスであることを特徴とする、請求項 4 に記載の化合物結晶のエピタキシャル成長におけるドーピング方法。

(8) 前記結晶成分ガスが、Ⅲ族とⅤ族の元素を含むことを特徴とする、請求項 4 乃至請求項 7 の何れかに記載の化合物結晶のエピタキ

＋ル成長におけるドーピング方法。

- (9) 前記ドーパントの化合物ガスがSi、Ge、S、
Se、Te、Zn、Cd、Hgの化合物ガスであること
を特徴とする、請求項4乃至請求項8の何れ
かに記載の化合物結晶のエピタキシャル成長
におけるドーピング方法。